

**PRODUCTION OF ACRYLIC ACID ESTER**

Patent Number: JP62106052  
Publication date: 1987-05-16  
Inventor(s): MIYAZAKI CHUICHI; others: 03  
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP62106052  
Application Number: JP19850246769 19851101  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C69/54; C07C67/58  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the titled transparent high-purity compound, by esterifying (meth)acrylic acid with an alcohol in the presence of an acid catalyst, dehydrating, desolvating and purifying the reaction mixture leaving a specific amount of impurities in a layer of an esterification product and filtering the resultant product.

**CONSTITUTION:** Acrylic or methacrylic acid is esterified with an alcohol, e.g. tripropylene glycol, in an organic solvent, e.g. benzene or toluene, in the presence of an acid catalyst, e.g. p-toluenesulfonic acid, etc., and a polymerization inhibitor, e.g. hydroquinone, etc., at refluxing temperature, preferably 70-130 deg.C for 3-15hr and the reaction mixture is washed and purified with an aqueous solution of an alkali leaving 0.05-3wt% impurities, e.g. the unreacted material, acid catalyst, polymerization inhibitor, etc., in a layer of an esterification product. The resultant layer is dehydrated, desolvated and filtered to afford the aimed transparent and high-purity, particularly high-boiling compound.

**EFFECT:** The ester is transparent without haze and precipitation even after storage for a long period.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-106052

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 69/54  
67/58

識別記号

庁内整理番号

6670-4H  
6670-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸エステル類の製造法

⑯ 特 願 昭60-246769

⑰ 出 願 昭60(1985)11月1日

|         |            |                                   |
|---------|------------|-----------------------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 宮 崎 忠 一    | 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会<br>社内 |
| ⑲ 発 明 者 | 斉 藤 彰 久    | 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会<br>社内 |
| ⑳ 発 明 者 | 安 藤 信 也    | 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会<br>社内 |
| ㉑ 発 明 者 | 出 田 和 也    | 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会<br>社内 |
| ㉒ 出 願 人 | 三洋化成工業株式会社 | 京都市東山区一橋野本町11番地の1                 |

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸エステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

1. アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に有機溶剤中でエステル化し、未反応物および酸触媒、重合禁止剤の不純物をアルカリ性水溶液で洗浄、精製分離する際に、エステル化物の固にこれらの不純物を 0.05 ~ 3重量%残して脱水、脱溶剤し、その後ろ過することをも特徴とするアクリル酸又はメタクリル酸エステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アクリル酸エステル又は、メタクリル酸エステル、特に高沸点のアクリル酸エステル又は、メタクリル酸エステルの製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、蒸留で精製困難な高沸点アクリル酸エステル又は、メタクリル酸エステル〔以下(メタ)

アクリル酸エステルと言う〕は、蒸留以外の方法で精製されるが、主としてアルカリ性水溶液又は水で未反応物、触媒、重合禁止剤の抽出操作をくり返し、できるだけこれらの不純物を分離した後必要に応じて低沸点物を留去ろ過し、目的とするエステルを得る技術があった。しかしながら、これらの従来の技術では、不純物をアルカリ性水溶液あるいは水で抽出する場合、大量のアルカリ性水溶液又は水が必要とし、しかも抽出をくり返し行なうため経済性と製造工程時間の延長などの諸問題があった。しかも、このような複雑な抽出分離を行なってもろ過後に完全透明にならずに不純物がカスミとなって残る場合が多かった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、透明でカスミのない(メタ)アクリル酸エステルを得ることを目的として鋭意検討した結果本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、アクリル酸又は、メタクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に有機溶剤中でエス

ル化し、未反応物および酸触媒、重合禁止剤等の不純物をアルカリ性水溶液で洗浄、精製分離する際に、エステル化物の層にこれらの不純物を 0.05 ~ 3% 残して脱水、脱溶剤し、その後ろ過することを特徴とするアクリル酸又は、メタクリル酸エステル製造法である。本発明によれば、透明で高純度の(メタ)アクリル酸エステルが得られるが、その理由は明確ではないが、脱水、脱溶剤の前に不純物が 0.05 ~ 2% 残っていることにより、脱水、脱溶剤中に多量の不純物の結晶表面にカスミの原因となる微細な不純物の結晶が吸着されることによるものと推定される。

本発明におけるアルコールとしては、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ステアシルアルコール、アイコシルアルコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリフルオールアルコ

キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの水と共沸混合物をつくり、水と分離する有機溶媒単独又は、2種以上の混合物が使用される。反応溶媒は通常反応液の10~80%の範囲で実施される。

反応はバッチ式又は連続式で実施される。

エステル化反応で副生する水は反応溶媒と共沸混合物をつくり、反応器上部にとりつけられた蒸留塔より留出する。これは凝縮して水相と溶媒相に分離し、水相は系外に除きながら溶媒相を反応器へ還流してエステル化を実施する。水が留出しなくなったら反応は終了している。

通常反応時間は3~15時間で充分であり、反応温度は還流温度で実施されるが、特に70~130℃の範囲が重合防止、製品品質上から望しい。

エステル化反応が終了した反応液は触媒、反応防止剤、不純物、着色成分を除去するために、アルカリ性水溶液又は水で洗浄され不純物は分離、除去される。中和には、NaOH、KOH、LiOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ などのアルカリ金属の水酸化物

ール、*p*-ブチルフェニルオキシプロパノール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレンジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ドデカメチレンジオール、ビスフェノール-A-プロピレンオキサイド付加体、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ジプロモネオペンチルグリコール、エステルジオール(UCC社製品)、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)トリメリット酸エステル、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジ(トリメチロールプロパン)マンニット、ソルビットなどが用いられ、又、これらのアルキレンオキシド付加物も用いられる。

エステル化反応触媒としては、スルホン酸類、硫酸、リン酸、 $\text{BF}_3$ などが用いられる。

エステル化溶媒としては、ベンゼン、トルエン、

又は炭酸塩の1~20%水溶液が使用される。

反応液をこのようなアルカリ水溶液と混合攪拌することによってエステル化触媒、未反応(メタ)アクリル酸、重合禁止剤、未反応アルコールなどの大部分が水相へ抽出される。抽出されたあと、静置分離されるが、分離操作は通常一回でよく、しかもエステル化物の層にエステル化触媒、未反応(メタ)アクリル酸、重合禁止剤、未反応アルコール等または、これらの中和塩が0.05~3%残される。

エステル化物の層に残されるこれらの不純物の量は、エステル化物の層の水分割合(%)とアルカリ水溶液層の蒸発残渣割合(%)を測定することによって計算ができる。不純物の量が0.05%以下の場合には、分離したアルカリ水溶液層をエステル化物の層に少量添加し、3%以上の場合は新たに調整されたアルカリ性水溶液で再度洗浄、抽出する。

その後溶媒を40~110℃の減圧下で除去することにより沈澱を含んだエステルが得られる。この沈

澱を除去するために濾過を行なうが、濾過助剤としては通常のケイソウ土などが使用され、使用量はエステルに対し、0.05 ~ 5.0%の範囲である。

濾過の方法としては、減圧吸引濾過、過圧濾過、常圧自然濾過などのいずれの方法でも良い。このような方法で濾過されたエステルは長時間の貯蔵された場合も沈澱を生ずることがなく、透明である。

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、これは本発明を限定するものではない。

#### 実施例-1

攪拌機、還流冷却管、水分離器、温度計を備えた反応器にトリプロピレングリコール 174部、アクリル酸 173部、ベンゼン 200部、P-ートルエンスルホン酸 30部、ハイドロキノン 3部を仕込み82~89℃に加熱し、生成水を反応系から除去しながらエステル化反応を行なった。反応時間10時間で生成水が35.8部（理論量の99.4%）に達したと

水を反応系から除去した。

反応11時間後に生成水が53.8部（理論量の99.6%）に達した時冷却し、エステル化反応を終了した。反応液を10%の苛性ソーダ水溶液 600部で2回中和洗浄したあと、エステル化物の層に不純物を1.51%残し80℃でトルエンを減圧留去したところ、白色結晶状沈澱を含むエステル 585部を得た。これにケイソウ土を約3mm厚に置いた磁製ヌッチェで減圧濾過した。得られた透明なエステルは570部であり、その後6ヶ月間室温に貯蔵した後も透明であった。

#### 比較例-1

実施例-1と同様の方法でエステル化反応を行ない、反応液を10%の苛性ソーダ水溶液 410部で中和洗浄、分離した後、5%の苛性ソーダ水溶液で再度洗浄分離した。不純物含量は0.03%であった。その後ベンゼンを減圧留去したところ微量の白色沈澱を含むエステル 120部を得た。これにケイソウ土を約5mm厚に置いた磁製ヌッチェで減圧濾過した。得られたエステルは110部で

き、冷却し反応液を10%の苛性ソーダ水溶液 410部で中和洗浄し2時間静置した後分液した。エステル化物の層の水分は2.1%であり、アルカリ水溶液層の蒸発残渣は23%であった。これから計算される不純物含量は

$$\frac{2.1}{(100-23)} \times 23 = 0.63 \%$$

であった。

その後、70℃でベンゼンを減圧留出したところ、白色結晶状の沈澱を含むエステル 121部を得た。これにケイソウ土を約5mm厚に置いた磁製ヌッチェで減圧濾過した。得られた透明なエステルは110部であり、その後6ヶ月間室温に貯蔵したが透明のままであった。

#### 実施例-2

実施例-1と同じ容器にトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド（6モル）付加物 398部とメタクリル酸 310部、トルエン 400部、P-ートルエンスルホン酸18部、カテコール 8.1部を仕込み、110℃に加熱し減圧にしながら還流し、生成

あるが、カスミが残っており透明ではなかった。

#### 〔発明の効果〕

本発明の（メタ）アクリル酸の製造法により、長期間の貯蔵後でも沈澱が生ずることなく透明な（メタ）アクリル酸エステルを製造することができた。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

